



Theoretical study of parity-violating energy of chiral molecules

著者	Kitayama Takeshi
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 2857, 2002.3.25 Includes bibliographical references
発行年	2002
URL	http://hdl.handle.net/2241/5635

氏 名 (本 籍)	きた やま たけし 北 山 健 (北 海 道)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2857 号
学位授与年月日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学 位 論 文 題 目	Theoretical Study of Parity-violating Energy of Chiral Molecules (キラル分子のパリティ非保存相互作用エネルギーに関する理論的研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 新 井 達 郎
副 査	筑波大学教授 理学博士 大 塩 寛 紀

論 文 の 内 容 の 要 旨

電子と原子核の間に働くパリティ非保存の弱い相互作用は、鏡像関係にある分子間でエネルギー差を生じるため、化学進化の過程においてアミノ酸ではL体が、糖ではD体が選択的に取り込まれた過程を明らかにする鍵として注目されている。分子のパリティ非保存相互作用エネルギー、 E_{pv} を計算する方法として、Hegstromらは摂動論によりスピン軌道相互作用を取り入れて波動関数を補正する状態和摂動 (SOS-PT) 法を提出し、Tranterらにより生体関連分子に応用されてきた。しかしながら、スピン軌道相互作用を取り入れて波動関数を求めるには、一次の摂動法では不十分であり、変分法によってスピン軌道相互作用を最適に取り入れる事によって、信頼性の高い波動関数が得られると期待される。本論文は、スピン軌道相互作用を変分法により取り込んで、スピン軌道相互作用 SCF (SOC-SCF) 法により波動関数を求め、それを用いて E_{pv} を計算する新しい計算方法を開発し、生体関連分子のL体とD体とのエネルギー差を評価した。

第1章で研究の背景を述べた後、第2章では、基底状態を一般化スピン軌道を用いる単一行列式で表し、スピン軌道相互作用を変分的に取り込んだ波動関数を求めるためのSOC-SCF方程式を導いた。さらに、生体関連分子の水溶液中における計算を行うため、連続体モデルで溶媒効果を取り入れ、スピン軌道相互作用と溶媒効果を同時に変分的に取り入れて波動関数を求め、それを用いて E_{pv} を計算するSOC-SCF法を定式化した。

第3章ではSOC-SCF法による E_{pv} 計算法を検証した。SOC-SCF法に基づいて計算したL-アラニンの E_{pv} 値は、 CO_2 基のねじれの角に対して滑らかに変化し、その変化は基底関数を変えても同じ傾向を示し、SOC-SCF法が信頼性の高い結果を与えることが示された。つづいて、計算値の基底関数依存症、スピン軌道相互作用の1電子項と2電子項それぞれの E_{pv} への寄与、および溶媒効果を調べた。その結果、生体関連分子のような大きな分子に対しては、[5s2p/3slp] レベルの基底関数を用い、スピン軌道相互作用は1電子項と2電子項の双方の1中心積分だけを考慮して計算する事により、現実的な計算時間で精度良く E_{pv} を計算できる事が示された。

第4章では、開発された方法を用い、水溶液中でのL-アラニンの E_{pv} による安定化を調べた。詳細なコンフォメーション解析を行って、水溶液中300Kでの平均的な E_{pv} による安定化を計算した結果、 $+2.1 \times 10^{-20} E_h$ が得られ、最安定コンフォメーションで E_{pv} が正值である事も考えると、L-アラニンはD-アラニンよりも不安定であると予測され、これまで信じられてきたTranterらによる結論は否定された。

第5章では、最も単純な糖であるグリセルアルデヒドの水溶液中における E_{pv} を計算し、D体とL体との安定性

を比較した。この分子は4個の水酸基を持つため、極めてフレキシブルな構造となる。そのため、水溶液中でのコンフォメーション解析を詳細に行なって E_{pv} 値を計算した結果、 $E_{pv} = -1.63 \times 10^{-20} E_h$ となり、D体がL体より安定であると予測された。

第6章ではStrecker反応によるL-アラニン前駆体の生成反応を取り上げ、反応の遷移状態における E_{pv} を計算した。遷移状態を含めて、反応の全領域でL体の E_{pv} は正の値となり、L-アラニンの前駆体の生成はD-アラニンのそれよりも困難であると予測された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

中性カレントに由来するパリティ非保存の弱い相互作用エネルギー E_{pv} は極めて小さな値と予想されるにもかかわらず、近年の測定方法の進歩に伴ない、分子レベルでの実験的検証が行われ始めている。したがって理論計算から E_{pv} の大きさを正しく予測する事は非常に重要であり、キラル分子に対して信頼できる E_{pv} の計算方法を確立する事が要請されている。本論文は、これまでの方法に比べて理論的に信頼性の高い方法を用いて E_{pv} を計算する方法を定式化し、分子に対する有効な計算方法の検証を行って、 E_{pv} に対する適切な計算方法を提案している。アミノ酸と糖に応用した計算においては、水溶液中での構造を詳細に調べて E_{pv} の計算を行っており、信頼性の高い計算結果を報告している。生体関連物質について本方法を用いた高精度な E_{pv} 計算が行なわれる事によって、化学進化の過程においてパリティ非保存相互作用が果たした役割について理解が深まる事が期待される。この分野の新しい可能性を切り開いた極めて価値の高い論文である。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。